

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 6 部門第 2 区分

【発行日】平成 19 年 10 月 18 日 (2007.10.18)

【公開番号】特開 2007-226244 (P2007-226244A)

【公開日】平成 19 年 9 月 6 日 (2007.9.6)

【年通号数】公開・登録公報 2007-034

【出願番号】特願 2007-42832 (P2007-42832)

【国際特許分類】

**G 0 3 F 7/11 (2006.01)**

**G 0 3 F 7/20 (2006.01)**

**H 0 1 L 21/027 (2006.01)**

H 0 1 L 21/312 (2006.01)

【F I】

G 0 3 F 7/11 5 0 1

G 0 3 F 7/20 5 2 1

H 0 1 L 21/30 5 1 5 D

H 0 1 L 21/30 5 7 4

H 0 1 L 21/312 C

【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 8 月 31 日 (2007.8.31)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リソグラフィプロセスで使用するための解重合可能なトップコート材料を製造する方法であって、下記の工程：

少なくとも 1 つのシリカ源をゾル - ゲル法で処理することによって調製されたシリコン含有重合体を含む組成物の層をフォトレジストの層に隣接して適用すること；及び

トップコート材料の層を 50 ~ 200 の温度に付し、トップコート材料中のシリコン含有重合体を含塩基水溶液に対する曝露により解重合すること；

を含んでなることを特徴とするトップコート材料を製造する方法。

【請求項 2】

少なくとも 1 つのシリカ源が、少なくとも 1 つの、式  $R_a Si (OR^1)_{4-a}$  のシリカ源を含み、式中、

R は独立して、水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、ペルフルオロアルキル基、又は一価の有機基を表わし、

$R^1$  は独立して、一価の有機基を表わし、そして

a は 1 ~ 3 の範囲の整数である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

式中の R が水素原子である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも 1 つのシリカ源が、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメトキシシラ

ン、トリエトキシシラン、トリ - *n* - プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ - *n* - ブトキシシラン、トリ - *sec* - ブトキシシラン、トリ - *tert* - ブトキシシラン及びトリフェノキシシランからなる群から選択された少なくとも1つの化合物である、請求項2に記載の方法。

【請求項5】

少なくとも1つのシリカ源がトリエトキシシランを含む、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

少なくとも1つのシリカ源がSi、O、H、C及びFを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項7】

前記シリカ源が少なくとも1つのフルオロアルキル基を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項8】

前記シリカ源が少なくとも1つのペルフルオロアルキル基を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項9】

少なくとも1つのシリカ源が、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリエトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン及び(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリエトキシシランからなる群から選択された少なくとも1つの化合物を含む、請求項6に記載の方法。

【請求項10】

少なくとも1つのシリカ源が3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランを含む、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

少なくとも1つのシリカ源が、

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - *n* - プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ - *n* - プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ - *n* - ブトキシシラン、トリ - *sec* - ブトキシシラン、トリ - *tert* - ブトキシシラン及びトリフェノキシシランからなる群から選択される少なくとも1つの化合物、及び

3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル)トリエトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル)トリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン及び(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリエトキシシランからなる群から選択される少なくとも1つの化合物を含む、請求項1に記載の方法。

【請求項12】

少なくとも1つのシリカ源が、トリエトキシシラン及び3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランを含む、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

トップコートがさらに発色団を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項14】

前記発色団が 5 , 8 - ジヒドロキシ - 1 , 4 - ナフトキノンを含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記発色団が 2 , 4 - ヘキサジエン酸を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 6】

物品の上にパターン化された層を形成する方法であって、下記の工程：

材料層を含む物品を提供すること；

前記材料層上にフォトレジスト層を形成すること；

前記フォトレジスト層に隣接して、少なくとも 1 つのシリカ源をゾル - ゲル法で処理することにより調製されたシリコン含有重合体を含むトップコート材料を適用してコーティング済み物品を形成すること；

前記フォトレジスト層を、パターン化されたマスク及びトップコート材料を介して、画像形成用放射線に露光すること；

前記物品を含塩基水溶液と接触させてトップコート材料とフォトレジスト層の一部を同時に除去し、パターン化されたフォトレジスト層を前記材料層上に形成すること；及び

フォトレジスト層内のパターンを前記材料層に転写し、その際、トップコート材料の重合体構成要素を含塩基水溶液との接触により解重合させること；

を含んでなることを特徴とするパターン化された層を形成する方法。

【請求項 1 7】

少なくとも 1 つのシリカ源が、少なくとも 1 つの、式  $R_a Si(O R^1)_{4-a}$  のシリカ源を含み、式中、

R は独立して、水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、ペルフルオロアルキル基、又は一価の有機基を表わし、

$R^1$  は独立して、一価の有機基を表わし、そして

a は 1 ~ 3 の範囲の整数である、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 1 8】

式中の R が水素原子である、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 1 9】

少なくとも 1 つの、式  $R_a Si(O R^1)_{4-a}$  のシリカ源が、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ - n - プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ - n - ブトキシシラン、トリ - s e c - ブトキシシラン、トリ - t e r t - ブトキシシラン及びトリフェノキシシランからなる群から選択された少なくとも 1 つの化合物である、請求項 1 8 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記化合物がトリエトキシシランである、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

少なくとも 1 つのシリカ源が Si、O、H、C 及び F を含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記シリカ源が少なくとも 1 つのフルオロアルキル基を含む、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記シリカ源が少なくとも 1 つのペルフルオロアルキル基を含む、請求項 1 7 に記載の方法。

【請求項 2 4】

少なくとも 1 つのアルキル基が少なくとも 1 つのフルオロアルキル基を含む、請求項 1 7 に記載の方法。

## 【請求項 25】

少なくとも1つのシリカ源が、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリエトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン及び(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリエトキシシランからなる群から選択された少なくとも1つの化合物を含む、請求項 21 に記載の方法。

## 【請求項 26】

前記シリカ源が3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランを含む、請求項 25 に記載の方法。

## 【請求項 27】

少なくとも1つのシリカ源が、

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ - n - プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ - n - ブトキシシラン、トリ - sec - ブトキシシラン、トリ - tert - ブトキシシラン及びトリフェノキシシランからなる群から選択される少なくとも1つの化合物、及び

3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリエトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリメトキシシラン、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン及び(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリエトキシシランからなる群から選択される少なくとも1つの化合物

を含む、請求項 16 に記載の方法。

## 【請求項 28】

少なくとも1つのシリカ源が、トリエトキシシラン及び3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランを含む、請求項 27 に記載の方法。

## 【請求項 29】

トップコートがさらに発色団を含む、請求項 16 に記載の方法。

## 【請求項 30】

前記発色団が5, 8 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ナフトキノンを含む、請求項 29 に記載の方法。

## 【請求項 31】

前記発色団が2, 4 - ヘキサジエン酸を含む、請求項 29 に記載の方法。

## 【請求項 32】

少なくとも1つのシリカ源のゾル - ゲル法による処理によって調製されたシリコン含有重合体；

安定剤；

溶媒；

任意に触媒；及び

任意に水；

を含み、かつpHが8未満である組成物。

## 【請求項 33】

少なくとも1つのシリカ源が、少なくとも1つの、式  $R_a Si(O R^1)_{4-a}$  のシリカ源を含み、式中、

Rは独立して、水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、ペルフルオロアルキル基、又は一価の有機基を表わし、

$R^1$ は独立して、一価の有機基を表わし、

aは1～3の範囲の整数である、請求項32に記載の組成物。

【請求項34】

式中のRが水素原子である、請求項33に記載の組成物。

【請求項35】

前記シリカ源が少なくとも1つのペルタフルオロスルフラニル基を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項36】

リソグラフィプロセスで使用するためのトップコートであって、下記の工程：

少なくとも1つのシリカ源をゾル-ゲル法で処理することによって調製されたシリコン含有重合体を含む組成物の層を、その層がトップコートとして使用できる状態で、フォトレジスト層に隣接して適用すること；及び

任意に、前記トップコート材料の層を 50 ~ 200 の温度に付すこと；  
によって調製され、かつ

前記トップコート材料中のシリコン含有重合体が、含塩基水溶液に対する曝露により解重合することを特徴とするトップコート。

【請求項37】

少なくとも1つのシリカ源が、少なくとも1つの、式  $R_a Si(O R^1)_{4-a}$  のシリカ源を含み、式中、

Rは独立して、水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、ペルフルオロアルキル基、又は一価の有機基を表わし、

$R^1$ は独立して、一価の有機基を表わし、そして

aは1～3の範囲の整数である、請求項36に記載のトップコート。

【請求項38】

式中のRが水素原子である、請求項37に記載の方法。

【請求項39】

少なくとも1つのシリカ源が、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-n-プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ-n-ブトキシシラン、トリ-sec-ブトキシシラン、トリ-tert-ブトキシシラン及びトリフェノキシシランからなる群から選択された少なくとも1つの化合物である、請求項37に記載の方法。

【請求項40】

少なくとも1つのシリカ源がトリエトキシシランを含む、請求項39に記載のトップコート。

【請求項41】

少なくとも1つのシリカ源がSi、O、H、C及びFを含む、請求項37に記載のトップコート。

【請求項42】

前記シリカ源が少なくとも1つのフルオロアルキル基を含む、請求項37に記載のトップコート。

【請求項43】

前記シリカ源が少なくとも1つのペルフルオロアルキル基を含む、請求項37に記載のトップコート。

## 【請求項 4 4】

少なくとも 1 つのシリカ源が、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリメトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリエトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリメトキシシラン、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン及び(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリエトキシシランからなる群から選択された少なくとも 1 つの化合物を含む、請求項 4 1 に記載のトップコート。

## 【請求項 4 5】

少なくとも 1 つのシリカ源が 3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランを含む、請求項 4 1 に記載のトップコート。

## 【請求項 4 6】

少なくとも 1 つのシリカ源が、

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ - n - プロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリ - n - ブトキシシラン、トリ - sec - ブトキシシラン、トリ - tert - ブトキシシラン及びトリフェノキシシランからなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物、及び

3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリエトキシシラン、ペンタフルオロフェニルプロピルトリエトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリエトキシシラン、(トリデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロオクチル) - トリメトキシシラン、1 H, 1 H, 2 H, 2 H - ペルフルオロデシルトリエトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリメトキシシラン及び(ヘプタデカフルオロ - 1, 1, 2, 2 - テトラヒドロデシル)トリエトキシシランからなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物

を含む、請求項 3 6 に記載のトップコート。

## 【請求項 4 7】

少なくとも 1 つのシリカ源が、トリエトキシシラン及び 3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシランを含む、請求項 4 6 に記載のトップコート。

## 【請求項 4 8】

トップコートがさらに発色団を含む、請求項 3 7 に記載のトップコート。

## 【請求項 4 9】

前記発色団が 5, 8 - ジヒドロキシ - 1, 4 - ナフトキノンを含む、請求項 4 8 に記載のトップコート。

## 【請求項 5 0】

前記発色団が 2, 4 - ヘキサジエン酸を含む、請求項 4 8 に記載のトップコート。